

218. H. Staudinger:

Über hochpolymere Verbindungen, 140. Mitteil.¹⁾: Zur Entwicklung der makro-molekularen Chemie. Zugleich Antwort auf die Entgegnung von K. H. Meyer und A. van der Wyk²⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg/Brsg.]

(Eingegangen am 16. April 1936.)

K. H. Meyer scheint sich an manche seiner früheren Veröffentlichungen nicht mehr recht zu erinnern; denn sonst könnte seine Entgegnung²⁾ auf meine Bemerkungen³⁾ nicht so voll irreführender und z. Tl. falscher Angaben sein. Auch kann der Ton seiner Antwort nicht darüber hinwegtäuschen, daß seine Micellartheorie unrichtig ist und Verwirrung hervorgerufen hat, weiter auch nicht darüber, daß er andere Forscher in untergeordneten Punkten kritisiert, deren Gedankengängen er sich sonst im wesentlichen anschließt. Dafür führe ich folgende Belege an⁴⁾.

1) Aufbau der krystallisierten Cellulose aus Hauptvalenz-Ketten.

K. H. Meyer hat z. B. die Hauptvalenzketten-Formel⁵⁾ der krystallisierten Cellulose von O. L. Sponsler und W. H. Dore übernommen⁶⁾; diese Autoren hatten schon im Jahre 1926 gezeigt, daß die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen durch einen Aufbau der Cellulose aus Hauptvalenz-Ketten von untereinander glucosidisch gebundenen Glucose-Resten („chains of glucose units — primary valence bonds“) gedeutet werden können. Im Jahre 1927 wurde dann durch Haworth⁷⁾ eine chemische Unstimmigkeit dieser Hauptvalenzketten-Formel korrigiert im Sinne einer früheren Annahme von K. Freudenberg⁸⁾, daß sich die Cellulose aus Resten der Cellobiose aufbaut⁹⁾.

Die Deutungen der röntgenographischen Beobachtungen auf dem Gebiet der hochpolymeren Stoffe waren in der damaligen Zeit stark umstritten. Manche Forscher werteten die Beobachtungen zu Gunsten eines niedermolekularen Baues der Cellulose aus¹⁰⁾, da die Elementarzelle der krystallisierten Cellulose, die aus den röntgenographischen Beobachtungen errechnet

¹⁾ 139. Mitteil., B. 69, 1099 [1936].²⁾ K. H. Meyer u. A. van der Wyk, B. 69, 545 [1936].³⁾ H. Staudinger, B. 69, 203 [1936].⁴⁾ Ich führe auch andere Autoren an, da es K. H. Meyer, nach seiner Entgegnung zu schließen, nicht angenehm ist, daß ich in der Diskussion mit ihm häufiger auf die Arbeiten des Freiburger Laborat. hinweisen mußte.⁵⁾ 1925 war durch chemische Versuche nachgewiesen, daß in den Poly-oxymethylenen lange Ketten vorliegen, in denen Formaldehyd-Moleküle gleichartig zu Makro-molekülen gebunden sind. Auch für die Cellulose wurde ein hoher Polymerisationsgrad angenommen. H. Staudinger u. M. Lüthy, *Helv. chim. Acta* 8, 41 [1925]; H. Staudinger, B. 58, 1073 [1920]; *Helv. chim. Acta* 8, 67 [1925].⁶⁾ O. L. Sponsler u. W. H. Dore, *Colloid Symposium Monogr.* 1926, 174; Deutsche Übersetzung: *Cellulosechem.* 11, 186 [1930].⁷⁾ vergl. Vortrag von W. N. Haworth in Edinburgh [1927], ref. in *Journ. Soc. chem. Ind.* 1927, 299 T; vergl. auch *Helv. chim. Acta* 11, 534 [1928].⁸⁾ K. Freudenberg, B. 54, 767 [1921].⁹⁾ Über die Konstitution derselben vergl. W. N. Haworth, *Journ. chem. Soc. London* 119, 193 [1921]; *Journ. chem. Soc. London* 1927, 2809; G. Zemplén, B. 59, 1254 [1926].¹⁰⁾ P. Karrer: *Polymere Kohlenhydrate*, Leipzig 1925, ferner M. Bergmann, K. Hess u. a.

wurde¹¹⁾, klein ist. Am Beispiel der Poly-oxymethylene¹²⁾, also bei Verbindungen, bei denen nach den Methoden der organischen Chemie die Existenz von langen Ketten-Molekülen nachgewiesen war, wurde aber 1927 bewiesen, daß man aus der Größe der röntgenographisch ermittelten Elementarzelle keine Rückschlüsse auf die Größe der Makro-moleküle ziehen kann¹³⁾:

„Diese Befunde sind für die Frage der Konstitution der hochpolymeren Stoffe bedeutungsvoll, denn man kann daraus ohne weiteres den Schluß ziehen, daß man bei solchen krystallisierten Produkten nach der röntgenometrischen Methode wohl die Größe des Elementarkörpers feststellen kann, daß aber über die Größe der Moleküle im Sinne der organischen Strukturlehre bei diesen organischen Hochpolymeren nichts ausgesagt werden kann.“

In der gleichen Arbeit wurde auch gezeigt, daß man den Krystallbau der Hochmolekularen durch Modelle verständlich machen kann, indem man die Faden-Moleküle durch lange dünne Stäbe wiedergibt, die zu Bündeln, den Krystalliten, zusammengepackt werden, und es wurde bereits 1927 ein Modell der krystallisierten Cellulose entworfen¹⁴⁾.

1928, also nach diesen Arbeiten, veröffentlichte K. H. Meyer seine erste Publikation über den Bau der krystallisierten Cellulose, in der im wesentlichen die Sponsler und Doreschen Vorstellungen unter Berücksichtigung der von Haworth vorgenommenen Berichtigung verwandt werden. Er entwarf dann weiter auch Hauptvalenzketten-Formeln des krystallisierten Kautschuks¹⁵⁾, der Stärke¹⁶⁾, des Seidenfibroins¹⁷⁾ und des Chitins¹⁷⁾. Hierbei werden Sponsler und Dore folgendermaßen zitiert¹⁸⁾:

„Unser Verfahren ähnelt im Prinzip dem kürzlich von Sponsler und Dore¹⁹⁾ angewandten; es unterscheidet sich von ihm durch Berücksichtigung der chemischen Tatsachen, besonders der Cellobiose-Bildung, und durch andere röntgenographische Voraussetzungen. Daher ist das Ergebnis auch ganz verschieden.“

Daraus ist allerdings kaum zu ersehen, daß die Hauptvalenzketten-Theorie der krystallisierten Cellulose von Sponsler und Dore herrührt.

Die Arbeiten des Freiburger Laboratoriums werden von K. H. Meyer zunächst erwähnt²⁰⁾, allerdings um das Wort „Makro-moleküle“ abzulehnen und durch „Hauptvalenz-Ketten“ zu ersetzen, obwohl sonstige wesentliche Ergebnisse dieser Arbeiten, ohne dies zu zitieren, übernommen wurden. In einer zusammenfassenden Arbeit K. H. Meyers über den Bau der Hoch-

¹¹⁾ M. Polanyi, *Naturwiss.* **9**, 228 [1921]; R. O. Herzog, *Cellulosechem.* **2**, 101 [1921]; vgl. auch H. Mark, *B.* **59**, 2982 [1926].

¹²⁾ H. Staudinger u. M. Lüthy, *Helv. chim. Acta* **8**, 41 [1925].

¹³⁾ H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie u. J. Hengstenberg, *Ztschr. physikal. Chem.* **126**, 432, letzter Absatz [1927].

¹⁴⁾ vgl. *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 71 [1929]. Dort ist auch angegeben, daß dieses Modell bei einem Vortrag in den Elberfelder Farbwerken im Dezember 1927 benutzt wurde. Darauf wurde in der Folgezeit nicht weiter eingegangen, da bis heute noch unbekannt ist, ob die Krystallite gleiche oder verschiedene Länge haben, oder ob nicht ein Makromolekül-Gitter vorliegt, das aus ungleich langen Molekülen aufgebaut ist; vgl. H. Staudinger u. R. Signer, *Ztschr. Kristallogr.* **70**, 202 [1929].

¹⁵⁾ K. H. Meyer u. H. Mark, *B.* **61**, 1939 [1928].

¹⁶⁾ K. H. Meyer u. Mitarbeiter, *B.* **62**, 1103 [1929].

¹⁷⁾ K. H. Meyer u. H. Mark, *B.* **61**, 1932, 1936 [1928].

¹⁸⁾ K. H. Meyer u. H. Mark, *B.* **61**, 595 [1928].

¹⁹⁾ O. L. Sponsler, *Colloid Symposium Monogr.* **1926**, 174; ref. in *Chem. Rev.* **4**, 371 [1927].

²⁰⁾ K. H. Meyer u. H. Mark, *B.* **61**, 606 [1928].

molekularen²¹⁾ werden die Arbeiten des Freiburger Laboratoriums überhaupt nicht angeführt; darum sprach ich damals die Vermutung aus, daß der Autor sie als bekannt voraussetzt²²⁾. Auch weiterhin sah ich mich wiederholt veranlaßt, festzustellen, daß sich K. H. Meyer meinen Auffassungen anschließt²³⁾, ohne dies zu zitieren.

2) Beweis für den makro-molekularen Aufbau der Hochmolekularen.

In der Entgegnung wird von K. H. Meyer²⁴⁾ betont, daß schon von Vertretern der älteren organischen Chemie die Cellulose in der Regel als hochmolekular angesehen wurde. Wie hypothetisch aber diese Auffassungen zunächst waren, zeigt ihr weiteres Schicksal. Sie sind seit 1920 vielfach zu Gunsten anderer, scheinbar experimentell besser begründeter Annahmen verlassen worden. So sprachen nicht nur die Röntgen-Untersuchungen und die damaligen Erfahrungen der Kolloidchemie für einen micellaren Aufbau der Teilchen, sondern vor allem die Molekulargewichtsbestimmungen an Cellulose-acetaten und Cellulose-äthern in Eisessig²⁵⁾ wie auch solche an Kautschuk²⁶⁾ und Hydro-kautschuk²⁷⁾ in Verbindung mit chemischen Untersuchungen²⁸⁾ für einen Aufbau der Hochmolekularen aus kleinen Struktureinheiten, so daß die Vorstellung ihres makro-molekularen Aufbaues zeitweise völlig in den Hintergrund trat²⁹⁾, hauptsächlich da die neuen Ansichten von bekannten Forschern unterstützt wurden³⁰⁾.

Daher war es von Bedeutung, daß in diesen Jahren zunächst bei einer Reihe synthetischer hochpolymerer Verbindungen³¹⁾ und weiter beim Kautschuk³²⁾ der makro-molekulare Bau bewiesen wurde, und zwar einmal durch physikalische Untersuchungen über die Unterschiede zwischen Micell-

²¹⁾ K. H. Meyer, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 935 [1928].

²²⁾ H. Staudinger, *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 72 [1929].

²³⁾ H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (Verlag J. Springer, Berlin 1932), S. 32, Anmerk. 4. (Im folgenden als „Buch“ zitiert); vergl. weiter über die Elastizität des Kautschuks, K. H. Meyer, *Kolloid-Ztschr.* **59**, 212 [1932]; H. Staudinger, *Kolloid-Ztschr.* **60**, 296 [1932]; K. H. Meyer, *Kolloid-Ztschr.* **61**, 370 [1932]; vergl. ferner die Diskussion mit K. H. Meyer, *B.* **64**, 1999 u. 2313 [1931]; H. Staudinger, *B.* **64**, 2721 [1931].

²⁴⁾ *B.* **69**, 548 [1936]; vergl. auch K. H. Meyer, *Trans. Faraday Soc.* **32**, 116, Anmerk. 71 [1936].

²⁵⁾ K. Hess u. G. Schultze, *A.* **448**, 99 [1926]; K. Hess u. H. Pichelmayer, *A.* **450**, 29 [1926]; K. Hess u. H. Friese, *A.* **450**, 40 [1926].

²⁶⁾ R. Pummerer, H. Nielsen u. W. Gündel, *B.* **60**, 2167 [1927]; **61**, 1595 [1928].

²⁷⁾ R. Pummerer u. A. Koch, *A.* **488**, 294 [1924].

²⁸⁾ vergl. die Untersuchungen an Stärke von P. Karrer u. C. Nägeli, *Helv. chim. Acta* **4**, 185 [1921]; ferner P. Karrer: *Polymere Kohlenhydrate*, Leipzig 1925; vergl. auch M. Bergmann u. E. Knehe, *A.* **445**, 1 [1925].

²⁹⁾ vergl. den Versammlungsbericht der Düsseldorfer Naturforscher-Tagung, *B.* **59**, 2973—3043 [1926].

³⁰⁾ z. B. sagte P. Karrer, *Cellulosechem.* **2**, 128 [1921], folgendes: „Die Vorstellungen, die sich so über den Aufbau der Stärke und der Cellulose entwickelt haben, lassen von der alten Auffassung und den Kettenformeln kaum noch etwas übrig.“

³¹⁾ Poly-oxymethylene: H. Staudinger u. M. Lüthy, *Helv. chim. Acta* **8**, 41 [1925]; Polyvinyl-acetat: H. Staudinger, K. Frey u. W. Starck, *B.* **60**, 1782 [1927]; Poly-styrol, Poly-inden vergl. die Zusammenstellung *B.* **59**, 3019 [1926].

³²⁾ H. Staudinger u. J. Fritschi, *Helv. chim. Acta* **5**, 785 [1922]; H. Staudinger, *B.* **57**, 1203 [1924]; *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 226 [1925]; Kautschuk 1927.

Kolloiden (wie Seifen) und Molekül-Kolloiden, vor allem aber auf chemischem Wege durch Herstellung von polymer-homologen Reihen und Überführung der einzelnen Vertreter in polymer-analoge Produkte und weiter durch die Methode der Endgruppen-Bestimmung³³⁾. Endlich konnten auch Beobachtungen, die scheinbar für den niedermolekularen Bau der Hochmolekularen, z. B. des Kautschuks sprachen, als fehlerhaft aufgeklärt werden³⁴⁾. An diesen chemischen Arbeiten zur Konstitutionsaufklärung der Hochmolekularen hat sich K. H. Meyer experimentell kaum beteiligt.

Der makro-molekulare Aufbau der Cellulose war durch diese Arbeiten außerordentlich wahrscheinlich geworden; aber „Molekulargewichtsbestimmungen“ von Cellulose-acetaten und Cellulose-äthern in Eisessig fanden dadurch noch keine Erklärung; so war es im Sinne der exakten organischen Chemie berechtigt, wenn von mir im Jahre 1929 der makro-molekulare Bau der Cellulose als sehr wahrscheinlich, aber nicht sicher bewiesen angenommen wurde³⁵⁾. K. H. Meyer zitiert diese Bemerkung öfters³⁶⁾, ohne zu berücksichtigen, daß in der gleichen Arbeit³⁷⁾ auf 11 Seiten die Beweise für den makro-molekularen Bau der Cellulose behandelt werden, ein Bauprinzip, für das ich mich auch in früheren Arbeiten mehrfach ausgesprochen habe³⁸⁾. Erst durch eine Reihe weiterer Arbeiten, die 1929/30 erschienen sind, so über das Biosan-acetat³⁹⁾, die Oligosaccharide⁴⁰⁾, das Trimethylglucose-anhydrid⁴¹⁾, weiter vor allem durch Herstellung einer polymer-homologen Reihe von hochmolekularen Cellulose-acetaten⁴²⁾ und Cellulosen⁴³⁾ wurde der makro-molekulare Aufbau der Cellulose und ihrer Derivate chemisch bewiesen und schließlich konnte auch hier gezeigt werden, daß die Molekulargewichtsbestimmungen an Lösungen von Cellulose-acetaten und Cellulose-äthern in Eisessig nicht beweisend für einen niedermolekularen Bau sind⁴⁴⁾.

3) Micellarer oder makro-molekularer Bau der Kolloidteilchen.

K. H. Meyer behauptet in seiner Entgegnung⁴⁵⁾, er habe nur die Micellartheorie der festen Cellulose ausgebaut und diese nicht auf ihre Lösungen bezogen. Er erinnert sich scheinbar nicht an seine früheren Veröffentlichungen,

³³⁾ vergl. H. Staudinger, B. **59**, 3019 [1926]; vergl. die Bemerkungen zu der Düsseldorfer Naturforscher-Tagung von J. R. Katz, Trans. Faraday Soc. **32**, 77 [1936].

³⁴⁾ H. Staudinger u. Mitarbeiter, B. **61**, 2575 [1928]; Helv. chim. Acta **13**, 1324 [1930].

³⁵⁾ vergl. A. **474**, 150 [1929].

³⁶⁾ Chem.-Ztg. **58**, 561 [1934]; ferner Trans. Faraday Soc. **32**, 115 [1936]; Ztschr. Elektrochem. **1934**, 728.

³⁷⁾ H. Staudinger, K. Frey u. R. Signer, A. **474**, 259—271 [1929].

³⁸⁾ Helv. chim. Acta **8**, 70 [1925]; Ztschr. physikal. Chem. **126**, 433, 434 [1927]; B. **61**, 2430 [1928]; Ztschr. angew. Chem. **42**, 39 [1929].

³⁹⁾ K. Freudenberg, B. **62**, 383, 3078 [1929]; M. Bergmann u. H. Machemer, B. **63**, 316 [1930]; vergl. auch K. H. Meyer u. H. Hopff, B. **63**, 790 [1930].

⁴⁰⁾ R. Willstätter u. L. Zechmeister, B. **62**, 722 [1929]; L. Zechmeister u. G. Tóth, B. **64**, 854 [1931].

⁴¹⁾ vergl. dazu K. Freudenberg u. Mitarbeiter, B. **62**, 383, 3078 [1929].

⁴²⁾ H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. **63**, 2331 [1930].

⁴³⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3132 [1930].

⁴⁴⁾ H. Staudinger u. Mitarbeiter, B. **63**, 2308 [1930]; B. **68**, 474 [1935]; vergl. ferner die Diskussion über das Mol.-Gew. des Biosan-acetats in Eisessig, K. Freudenberg u. Mitarbeiter, B. **62**, 3078 [1929]; **63**, 535 [1930]; K. Hess, B. **63**, 518 [1930].

⁴⁵⁾ B. **69**, 547 letzter Absatz [1936].

z. B. „Über die Chemie der Micelle und ihre Anwendung auf biochemische und biologische Probleme“⁴⁶⁾, in der ein besonderer Abschnitt X der „Solvation (Quellung und Lösung)“ gewidmet ist. Er vertritt dort die Auffassung eines micellaren Baues der Kolloidteilchen und diese findet sich in allen seinen Arbeiten der damaligen Zeit⁴⁷⁾. Diese Auffassungen sind weitgehend in die Literatur eingedrungen⁴⁸⁾, da auch von namhaften Kolloidforschern, wie z. B. von Mc Bain⁴⁹⁾, schon früher ein micellarer Aufbau der Kolloidteilchen in den Lösungen Hochmolekularer angenommen worden war; denn die kolloiden Phänomene dieser Lösungen zeigen Ähnlichkeit mit denen der Seifenlösungen, deren Kolloidteilchen einen micellaren Aufbau besitzen⁵⁰⁾. Die Annahme K. H. Meyers, daß die Micellen, also die Krystallite der festen Cellulose unverändert auch als Micellen in der kolloiden Lösung vorhanden sind, geht zurück auf R. O. Herzog⁵¹⁾, der 1925 auf Grund röntgenographischer Messungen der Krystallitgröße der festen Cellulose und Bestimmung der Teilchengröße von Nitro-cellulose in ihren Lösungen⁵²⁾ zu nachstehender Ansicht kam⁵³⁾:

„Vergleicht man die oben mitgeteilten Werte für die Krystallit-Dimensionen mit dem Durchmesser der Micelle, wie er sich aus dem Diffusionskoeffizienten berechnet, so findet man in erster Annäherung, daß die Micellgröße von der Größenordnung des Krystalliten ist. — So kann man sagen: was bei der Cellulose als Krystallit zusammengefaßt ist, hält auch als Micell zusammen, wenn nicht ein gewaltsamer Eingriff stattfindet.“

Der neue Gedanke, den nun K. H. Meyer in die Micellar-Auffassung von R. O. Herzog hinein brachte, war der, daß die aus Hauptvalenz-Ketten aufgebauten Micellen infolge hoher Micellarkräfte beständig seien. Er sagt darüber folgendes⁵⁴⁾:

„Die Hauptvalenz-Ketten sind von bestimmter Länge an fest miteinander durch Kohäsion verbunden, so daß sie in Lösung sich nicht voneinander trennen, sondern Micellen bilden. Solche höheren Kohäsionskräfte wollen wir als Micellarkräfte bezeichnen.“

Diese Annahme eines micellaren Baues der Kolloidteilchen Hochmolekularer, wie sie von R. O. Herzog vertreten wurde⁵⁵⁾ und weiter auch die von K. H. Meyer entwickelten Vorstellungen

⁴⁶⁾ Biochem. Ztschr. **208**, 1 [1929].

⁴⁷⁾ vergl. z. B. K. H. Meyer: Über die Cellulose-Micelle in Lösung, B. **61**, 607 [1928], über die Kautschuk-Micelle in Lösung, B. **61**, 1945 [1928] usw.

⁴⁸⁾ vergl. z. B. die eben erschienene Kolloidik von A. von Buzágh (Verlag Steinkopff), wo der Verfasser auf S. 135 sagt: „Das Micell der natürlichen Faserstoffe stellt sowohl in festem wie in gelöstem Zustande ein Bündel durch Wirkung von der Waalscher Kräfte aneinanderhaftender Hauptvalenz-Ketten dar (K. H. Meyer).“

⁴⁹⁾ McBain, Journ. physical. Chem. **30**, 239 [1926].

⁵⁰⁾ Es wurde verschiedentlich darauf hingewiesen, daß die Ähnlichkeit der kolloiden Phänomene der Seifenlösungen und der Lösungen Hochmolekularer darauf zurückzuführen sind, daß beide Lösungen langgestreckte Kolloidteilchen enthalten, und zwar die der Hochmolekularen Faden-Moleküle, die der Seifen Faden-Micellen; Buch, S. 140; Helv. chim. Acta **15**, 213 [1932]. ⁵¹⁾ B. **58**, 1254 [1925].

⁵²⁾ R. O. Herzog u. D. Krüger, Journ. physical. Chem. **36**, 466 [1926].

⁵³⁾ R. O. Herzog, B. **58**, 1257 [1925].

⁵⁴⁾ K. H. Meyer, Ztschr. angew. Chem. **41**, 943 [1928].

⁵⁵⁾ Beide von R. O. Herzog angewandten Methoden zur Bestimmung der Micellgröße im festen Zustand und in Lösung sind hier unbrauchbar, vergl. Buch, S. 32.

über Bau und Beständigkeit dieser Micellen in Lösung sind unrichtig und haben Verwirrung in der Chemie der Hochmolekularen und in der organischen Kolloidchemie hervorgerufen. Die Auffassung K. H. Meyers, daß in den Kolloidteilchen die Hauptvalenzketten durch Micellarkräfte so stark gebunden seien, daß sie sich in Lösung nicht voneinander trennen, beruht auf einer falschen Anwendung des Dunkel-schen⁵⁶⁾ Gesetzes der Additivität der Mol-Kohäsion⁵⁷⁾; denn die danach berechneten Kohäsionskräfte zwischen Molekülen gelten nur für ihre Überführung aus festen oder flüssigen Stoffen in den Gaszustand, nicht aber für den Übergang in Lösung. Daß Makro-moleküle trotz der starken zwischenmolekularen Kräfte, die ein Verdampfen verhindern⁵⁸⁾, noch in Lösung gehen können, liegt daran, daß beim Lösen eine Umsetzung mit den Lösungsmittel-Molekülen, eine Solvation, erfolgt⁵⁹⁾, und hierdurch die zwischenmolekularen Kräfte überwunden werden. Für die Löslichkeit von organischen Stoffen ist ferner nicht nur ihre Größe, sondern vor allem ihre Gestalt maßgebend. Normale Paraffine mit einer geraden Kohlenstoff-Kette von 100 Ketten-Atomen sind außerordentlich schwer löslich, während verzweigte Paraffine mit Seitenketten, z. B. ein Hydro-kautschuk mit 1000 Ketten-Atomen, noch leicht in Lösung gehen⁶⁰⁾.

Durch Untersuchung der polymer-homologen Reihen und Überführung einzelner Glieder in polymer-analoga Produkte wurde schließlich bewiesen, daß die Kolloidteilchen in den Lösungen hochmolekularer Stoffe die Makro-moleküle selbst sind und daß sie nicht einen micellaren Bau besitzen⁶¹⁾. Die merkwürdigen Phänomene dieser Gruppe von kolloiden Lösungen sind hauptsächlich durch die Länge und die Gestalt der Makro-moleküle (Faden-Moleküle, Stab-Moleküle⁶²⁾) bedingt. Dieses Ergebnis machte eine neue Einteilung der organischen Kolloide notwendig, und zwar einmal nach ihrem Aufbau in Micell-Kolloide (Seifen) und Molekül-Kolloide⁶³⁾, und weiter nach der Gestalt der Kolloidteilchen in Sphäro-kolloide und Linear-kolloide⁶⁴⁾.

Wenn immer auf diese grundlegend wichtigen Unterschiede im Bau der Kolloidteilchen aufmerksam gemacht werden muß, so wird also K. H. Meyer mit Forschern wie M. Bergmann, Karrer, Hess, genannt werden müssen, die einen micellaren Aufbau der Kolloidteilchen der hochmolekularen Stoffe postulierten. Dies ist von mir an verschiedenen Stellen eingehend auseinandergesetzt⁶⁵⁾. Ich führe folgendes Zitat an⁶⁶⁾:

⁵⁶⁾ M. Dunkel, *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **188**, 42 [1928].

⁵⁷⁾ *vergl. Buch*, S. 34.

⁵⁸⁾ Darauf ist schon früher verschiedentlich hingewiesen worden, *vergl. hierzu H. Staudinger, Kautschuk* **1927**, 64.

⁵⁹⁾ H. Staudinger, *Naturwiss.* **1934**, 797; H. Staudinger u. W. Heuer, *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **171**, 129 [1934].

⁶⁰⁾ H. Staudinger u. E. O. Leupold, *Helv. chim. Acta* **15**, 225 [1932]; *Buch*, S. 36.

⁶¹⁾ H. Staudinger, *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **158**, 391 [1931]; *Buch*, S. 36.

⁶²⁾ Dieser Ausdruck ist zum erstenmal vorgeschlagen: *Ztschr. physikal. Chem.* **126**, 425 [1927]. ⁶³⁾ H. Staudinger, *B.* **50**, 3019 [1926]; **62**, 2893 [1929].

⁶⁴⁾ H. Staudinger, *B.* **68**, 1682 [1935].

⁶⁵⁾ *vergl. z. B. die Ausführungen im Buch*, S. 26—37.

⁶⁶⁾ H. Staudinger, *B.* **67**, 1245 [1934].

„Den Hochmolekularen wurde früher bekanntlich von P. Karrer⁶⁷⁾, R. O. Herzog⁶⁸⁾, R. Pummerer⁶⁹⁾, K. H. Meyer⁷⁰⁾, H. Mark⁷¹⁾ u. a. ein micellarer Aufbau zugesprochen, wobei die Ansichten der einzelnen Forscher sich nur dadurch unterschieden, daß sie als Bausteine dieser Micellen mehr oder weniger große Partikel, kleine Moleküle oder Hauptvalenz-Ketten annahmen. Die Kolloidteilchen in den Lösungen der Hochmolekularen hatten also nach diesen früheren Auffassungen einen micellaren Bau. . . . Entgegen den obigen Ansichten wurde von mir zuerst bei synthetischen Hochpolymeren⁷²⁾ und dann auch bei Cellulose⁷³⁾ und Kautschuk⁷⁴⁾ der Nachweis geführt, daß die Kolloidteilchen in verdünnten Lösungen dieser Stoffe die Moleküle selbst sind, und daß durch Größe und Gestalt dieser Teilchen die Viscositäts-Phänomene in den Lösungen lyophiler Kolloide hervorgerufen werden.“

Angesichts dieser Sachlage behauptet K. H. Meyer in seiner Entgegnung, ich hätte ihm das Gegenteil seiner wirklichen Ansichten untergeschoben⁷⁵⁾.

4) Teilchengewicht oder Molekulargewicht.

In seinen 1928—29 erschienenen Arbeiten betont K. H. Meyer, daß durch osmotische Bestimmungen bei Hochmolekularen nicht deren Molekulargewicht, sondern deren Micellgewicht bestimmt wird. Er sagt z. B. folgendes⁷⁶⁾:

„Wir möchten uns jedoch hier gegen die Anwendung des klassischen Molekülbegriffes auf diese durch Hauptvalenzen zusammengehaltenen Fäden wenden, die bei Staudinger besonders in dem Satz (l. c. S. 447) deutlich wird: „Jedes einzelne Molekül stellt einen durch starke chemische Kräfte zusammengehaltenen, festen und ziemlich langen Faden dar.“ . . . In unserem Falle ist aber in den „Lösungen“ der Cellulose nicht ein einzelner Faden von Glucose-Resten, sondern ein ganzes Aggregat von solchen — ein Teilchen — osmotisch wirksam.“

Demgegenüber wurde von mir immer betont, daß es sowohl makromolekular wie micellar gebaute organische Kolloide gibt, und über die Bauart der Kolloidteilchen nur durch eine besondere Untersuchung entschieden werden kann. In der 26. Mitteilung⁷⁷⁾ wurde z. B. folgendes ausgeführt⁷⁸⁾:

„Die Kernfrage läßt sich folgendermaßen formulieren: Sind in einem primären Kolloidteilchen die sämtlichen Grundmoleküle durch normale Covalenzen⁷⁹⁾ gebunden, oder sind kleinere Einheiten vorhanden, die durch andere Kräfte zusammengehalten werden? Im ersten Fall kann man für ein Kolloidteilchen eine Formel im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre aufstellen, wo jedes einzelne Atom mit einem bestimmten anderen Atom durch eine normale Valenz in Verbindung steht. Im zweiten Fall ist der

⁶⁷⁾ P. Karrer, *Polymere Kohlenhydrate*, Leipzig 1925.

⁶⁸⁾ B. 58, 1254 [1925].

⁶⁹⁾ B. 60, 2167 [1927].

⁷⁰⁾ *Ztschr. angew. Chem.* 41, 935 [1928].

⁷¹⁾ *Naturwiss.* 16, 892 [1928].

⁷²⁾ vergl. H. Staudinger, B. 59, 3019 [1926].

⁷³⁾ vergl. z. B. H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. 63, 2331 [1930]; H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. 63, 3132 [1930]; ferner Buch, S. 446 ff.; ferner *Chem.-Ztg.* 1934, 145.

⁷⁴⁾ vergl. H. Staudinger u. J. Fritsch, *Helv. chim. Acta* 5, 785 [1922]; ferner Buch, S. 378; ferner *Chem.-Ztg.* 1934, 225.

⁷⁵⁾ B. 69, 548, *Schlußsatz* [1936].

⁷⁶⁾ K. H. Meyer u. H. Mark, B. 61, 606 [1928]; vergl. auch K. H. Meyer, *Ztschr. angew. Chem.* 41, 946 [1928].

⁷⁷⁾ H. Staudinger, B. 62, 2893 [1929]; vergl. die eingehende Darstellung dieser Frage im Buch, S. 20—42.

⁷⁸⁾ H. Staudinger, B. 62, 2894 [1929].

⁷⁹⁾ Über den Molekülbegriff in der organischen Chemie vergl. H. Staudinger, A. 474, 149 [1929].

Zusammenhalt der kleineren Gruppen — der Hauptvalenz-Ketten, der Individualgruppen — durch zwischen-molekulare Kräfte bedingt, also durch solche Kräfte, die nur von Molekül zu Molekül wirksam sind und durch keine chemische Bindung von Atom zu Atom wiederzugeben sind.“

Diese Auffassung wurde von K. H. Meyer mehrfach⁸⁰⁾ bestritten, z. B. mit folgenden Worten⁸¹⁾:

„Wir betrachten anders als Staudinger vor allen Dingen den Aufbau der Cellulose und der anderen Hochpolymeren in Lösung, die in diesem Zustand nach Staudinger „Eukolloide“ sein sollen und keinerlei Micellencharakter zeigen. Wir sind jedoch der Überzeugung, daß Schwarm- oder Micellbildung bei den hochpolymeren Körpern auch in Lösung eine ausschlaggebende Rolle spielt.“

Diese K. H. Meyersche Auffassung eines micellaren Baues der Kolloidteilchen hat sich als unrichtig erwiesen. Demgegenüber behauptet K. H. Meyer jetzt in seiner Entgegnung folgendes⁸²⁾:

„Über die Lösungen haben wir aber in unseren früheren Arbeiten weder Versuche gebracht noch eine neue Theorie aufgestellt, sondern nur die längst bekannte⁸³⁾, von Staudinger bis zur 129. Mitteilung⁸⁴⁾ nicht beachtete Tatsache hervorgehoben, daß osmotisches und chemisches Molekulargewicht nicht identisch zu sein brauchen und es bei Hochmolekularen, worunter auch Eiweiß und Stärke verstanden sind, auch in der Regel nicht sind. Erst in der 130. Mitteilung⁸⁵⁾ nimmt Staudinger von dieser Tatsache Notiz und betont, daß „man“ bei Hochmolekularen sehr häufig nicht die nötige scharfe Unterscheidung zwischen dem „physikalischen Teilchengewicht“ und dem „chemischen Molekulargewicht“ gemacht habe.“

Diese Darstellung ist falsch; der Tatbestand ist, wie aus obigen Belegen hervorgeht, ein völlig anderer. Auch die von K. H. Meyer in einer Anmerkung angeführten Zitate (vergl. Anm. 85) sind irreführend; W. Biltz vertrat auf der Bunsen-Tagung 1934 die Auffassung, daß man die durch osmotische Bestimmung ermittelten Teilchengewichte als Molekulargewichte unabhängig vom chemischen Bau bezeichnen müßte⁸⁶⁾. In meiner 130. Mitteilung⁸⁷⁾ habe ich dieser Auffassung gegenüber nochmals darauf aufmerksam gemacht, daß vielfach in der hochmolekularen Chemie der Begriff „Molekulargewicht“ anders als in der niedermolekularen angewandt wird: bei niedermolekularen Verbindungen wird das Molekulargewicht stets chemisch definiert, während in der hochmolekularen Chemie die physikalischen Teilchengewichte häufig als Molekulargewichte bezeichnet werden, bevor man weiß, ob Micellen, Moleküle oder sonstige Molekülaggregate vorliegen. Für eine exakte Definition dieser Begriffe im organisch-chemischen Sinne bin ich von Anfang an in meinen Arbeiten eingetreten⁸⁸⁾.

⁸⁰⁾ z. B. K. H. Meyer, *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 76 [1929].

⁸¹⁾ K. H. Meyer, *Naturwiss.* **17**, 255 [1929].

⁸²⁾ B. **69**, 547, letzter Absatz [1936].

⁸³⁾ vergl. Samec, *Kolloidchemie der Stärke*, Leipzig 1927.

⁸⁴⁾ B. **68**, 2351 [1935].

⁸⁵⁾ Anm. ⁸⁷⁾ der Entgegnung: B. **68**, 2357 [1935]. Man vergleiche hierzu die zahlreichen Diskussionen, in denen andere Forscher Staudinger den Unterschied zwischen Teilchengröße und chemischem Mol.-Gew. vorhielten, z. B. Biltz u. K. H. Meyer, *Ztschr. Elektrochem.* **40**, 450 [1934], gelegentlich d. Bunsen-Tagung, und Büchner beim Intern. Chemie-Kongreß in Madrid, Kongreßber. Bd. 4, 172 [1934]; s. a. A. van der Wyk, in Oppenheimer, *Handbuch der Biochemie*, Erg.-Bd. I (A) 290 [1933].

⁸⁶⁾ W. Biltz, *Ztschr. Elektrochem.* **40**, 450 [1934]. ⁸⁷⁾ B. **68**, 2357 [1935].

⁸⁸⁾ vergl. über den Begriff des Mol.-Gew. A. **474**, 149 [1929]; Buch, S. 5.

5) Die Bestimmung des Molekulargewichts der Hochmolekularen.

K. H. Meyer sagt in seiner Entgegnung⁸⁹⁾:

„Unrichtig ist weiter, daß unsere Annahmen über die Länge der Hauptvalenzketten sich später als falsch erwiesen haben; falsch ist vielmehr die Staudingersche Darstellung unserer Annahmen.“

In seiner ersten Arbeit sagt K. H. Meyer über die Länge der Hauptvalenzketten der Cellulose folgendes⁹⁰⁾:

„Der gesamten Erfahrung wird man am besten gerecht, wenn man annimmt, daß Ketten von 30—50 Glucosen vorliegen, und daß immer je 40—60 solcher Ketten ein Teilchen bilden.“

Die gleiche Angabe findet sich in seiner zusammenfassenden Publikation⁹¹⁾:

„Wir nehmen an, daß Ketten von 30—50 Glucosen vorliegen, und daß immer je 40—60 solcher Ketten ein Teilchen bilden.“

Diese Angaben sind weitgehend in die Literatur eingedrungen⁹²⁾, wohl deshalb, weil sie damals durch die Herzogschen Diffusionsversuche⁹³⁾ an Lösungen von Nitro-cellulosen gestützt erschienen⁹⁴⁾; sie finden sich auch noch in der neuesten Literatur⁹⁵⁾ und wurden von uns angeführt mit dem ausdrücklichen Hinweis, daß wir uns dabei auf die ursprüngliche Micellartheorie K. H. Meyers beziehen⁹⁶⁾. Diese Annahme über die Länge der Hauptvalenzketten ist ebenso wie auch eine spätere, nach der die Hauptvalenzketten der Cellulose, wenn sie durch die ganze Micelle hindurchgehen, aus mindestens 60—100 Glucose-Resten bestehen, unrichtig⁹⁷⁾; denn die damals angewandte Methode zur Bestimmung der Länge der Hauptvalenzketten der kristallisierten Cellulose basiert auf einer Reihe von Voraussetzungen, von denen folgende experimentell nicht bewiesen waren und nicht zutreffend sind⁹⁸⁾:

„Es kommen nur Krystallite von einer bestimmten Größe vor.

In jedem einzelnen Teilchen ist das Gitter exakt ausgebildet; es liegen also keine Gitterstörungen oder Gitterfehler vor.“

⁸⁹⁾ B. **69**, 548, 3. Absatz [1936].

⁹⁰⁾ K. H. Meyer, B. **61**, 609 [1928].

⁹¹⁾ K. H. Meyer, Ztschr. angew. Chem. **41**, 941 [1928].

⁹²⁾ vergl. z. B. J. Eggert: Lehrbuch der physikal. Chemie, 3. Auflage [1931], S. 213; K. Bernhauer: Grundzüge der Chemie und Biochemie der Zuckerarten (J. Springer, Berlin 1933), S. 97; St. Goldschmidt, Stereochemie (Akad. Verlags-Ges. 1933), S. 284; G. Wittig: Stereochemie [1930], S. 329 u. andere.

⁹³⁾ R. O. Herzog u. D. Krüger, Journ. physical. Chem. **34**, 466 [1926].

⁹⁴⁾ Diese Diffusionsmethode liefert bei langgestreckten Kolloidteilchen keine richtigen Werte; vergl. D. Krüger u. H. Grunsky, Ztschr. physikal. Chem. (A) **150**, 115 [1930], **170**, 161 [1934]; R. O. Herzog u. H. Kudar, Ztschr. physikal. Chem. (A) **167**, 343 [1933]; ganz abgesehen davon, daß in den Lösungen von Nitro-cellulose keine Micellen, sondern Faden-Moleküle vorliegen.

⁹⁵⁾ A. von Buzágh führt in seiner 1936 erschienenen Kolloidik (Verlag Steinkopff), S. 135, folgendes aus: „Es ergab sich, daß eine Hauptvalenzkette aus etwa 30—50 Glucoseresten besteht und 40—60 solcher Hauptvalenzketten in paralleler Lagerung ein Bündel, einen Kristalliten bilden, dessen Ausdehnungen in das Gebiet der kolloiden Dimensionen hineinfallen.“

⁹⁶⁾ Buch, S. 32.

⁹⁷⁾ H. Mark u. K. H. Meyer, Ztschr. physikal. Chem. (B) **2**, 128 [1929].

⁹⁸⁾ K. H. Meyer u. H. Mark: Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, S. 120; vergl. A. L. Patterson, Ztschr. Kristallogr. **66**, 637 [1928].

Weiter standen die Angaben K. H. Meyers über die Länge der Hauptvalenz-Ketten der Cellulose und des Kautschuks schon damals mit anderen Erfahrungen auf dem Gebiet der Hochmolekularen in Widerspruch; denn es war bekannt, daß hochmolekulare Substanzen, deren Moleküle aus nur 60—100 Grundmolekülen aufgebaut sind, Hemi-kolloide sind, die andere physikalische Eigenschaften besitzen als die nicht abgebaute Cellulose⁹⁹⁾. Seit 1930 weiß man auf Grund von Viscositäts-Messungen in Schweizer-Lösung¹⁰⁰⁾, daß ihr Polymerisationsgrad weit höher ist; der der Baumwolle-Cellulose ist etwa 1200, der von Cellulose in Zellstoffen etwa 500, der von Kunstseiden etwa 200. Cellulosen vom Polymerisationsgrad 60 bis 100 sind stark abgebaute Produkte, die weder brauchbare Fäden noch Filme geben.

Es wäre an der Zeit, daß die unrichtigen Annahmen von K. H. Meyer über die Länge der Hauptvalenz-Ketten und der Micellgrößen der Cellulose aus der Literatur verschwinden würden, um Angaben über die Kettenlänge der Faden-Moleküle der Cellulose und ihrer Derivate Platz zu machen, die sich auf Molekulargewichtsbestimmungen an polymer-homologen Reihen auf viscosimetrischem¹⁰¹⁾ und osmotischem¹⁰²⁾ Weg stützen.

6) Über die Viscosität der kolloiden Lösungen Hochmolekularer.

Im Jahre 1928 führte K. H. Meyer über die Viscosität von Kautschuk-Lösungen¹⁰³⁾ folgendes aus¹⁰⁴⁾:

„Die hohe Viscosität dieser Lösungen, z. B. in Benzol, läßt wohl darauf schließen, daß in diesem Lösungsmittel sehr große, stark solvatisierte Micellen vorliegen. Andererseits deuten die bekannten Versuche von Fummerer über das „Molekulargewicht“ des Kautschuks in Campher und Menthol darauf hin, daß unter dem Einfluß gewisser Solvenzien die Micellen zerfallen, sei es in kleinere Aggregate von Hauptvalenz-Ketten, sei es in die Hauptvalenz-Ketten selbst. Unter diesem Gesichtspunkt würde der Kautschuk eine Mittelstellung einnehmen zwischen den Seifen-Lösungen, deren Micellen sich in einem dauernden Gleichgewicht mit freien Fettsäure-Molekeln befinden, und der Cellulose oder Stärke, wo die Micellen durch keinerlei Lösungsmittel reversibel aufgespalten werden können.“

Die Kolloidteilchen in den Lösungen Hochmolekularer sind aber Faden-Moleküle und nicht Micellen; die Viscositäts-Phänomene stehen mit der Gestalt und Länge dieser Faden-Moleküle in Zusammenhang. 1930 wurden die Begriffe Sol-, Gel-Lösung, Wirkungsbereich der Faden-Moleküle usw. entwickelt¹⁰⁵⁾ und die hohe Viscosität der Lösungen Hochmolekularer, vor allem die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz in einfacher Weise

⁹⁹⁾ vergl. H. Staudinger, B. **59**, 3036 [1926]; Ztschr. angew. Chem. **42**, 39 [1929]; B. **62**, 2897 [1929].

¹⁰⁰⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3132, Tab. 12 [1930]; Buch, S. 493. An letzterer Stelle wird der Polymerisationsgrad der Baumwoll-Cellulose mit 750 angegeben. Es handelte sich dabei um ein beim Reinigen etwas abgebautes Produkt; vergl. weiter H. Staudinger u. B. Ritzenthaler, B. **68**, 1225 [1935].

¹⁰¹⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3132 [1930]; Buch, S. 493.

¹⁰²⁾ vergl. dazu die Zusammenstellung B. **67**, 92, 1242 [1934]; H. Staudinger u. G. V. Schulz, B. **68**, 2320 [1935]. ¹⁰³⁾ vergl. auch Abschnitt 3.

¹⁰⁴⁾ K. H. Meyer u. H. Mark, B. **61**, 1945 [1928].

¹⁰⁵⁾ vergl. H. Staudinger, Ztschr. physikal. Chem. (A) **153**, 391 [1931]; Buch, S. 52; H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3148 [1930].

erklärt¹⁰⁶). Die Erklärung der auffallenden Zähigkeitseigenschaften¹⁰⁷ der Lösungen hochmolekularer Stoffe ist ein wesentliches Ergebnis ihrer Konstitutionsaufklärung¹⁰⁸).

Zu diesen neuen Erkenntnissen über den Bau der Kolloidteilchen der Hochmolekularen und der Natur ihrer kolloiden Lösungen führten chemische Untersuchungen in Verbindung mit Viscositäts-Messungen, die von Anfang an bei unseren Untersuchungen eine große Rolle spielten¹⁰⁹). Diese Messungen führten schließlich 1932 zur Aufstellung¹¹⁰) eines allgemeinen Viscositäts-Gesetzes¹¹¹). Dieses wurde bereits seit 1930 auch an zahlreichen niedermolekularen Stoffen mit Faden-Molekülen nachgeprüft, mit dem Ergebnis, daß aus Viscositäts-Messungen an niedermolekularen, einheitlichen Verbindungen sich dieselbe K_{aqu} -Konstante errechnet¹¹²), wie sie sich aus Untersuchungen hochmolekularer Verbindungen ergeben hat.

Im Jahre 1934 erkannte endlich K. H. Meyer die Bedeutung von Viscositäts-Messungen zur Feststellung der Länge von Faden-Molekülen und klärt 1935 die Leser der *Helv. chim. acta* folgendermaßen darüber auf¹¹³):

„Malgré la quantité énorme de mesures qui ont été publiées jusqu'ici, et à l'exception de quelques résultats de Staudinger et coll.¹¹⁴), résultats sur lesquels nous reviendrons plus loin, nous n'avons pas connaissance de mesures précises d'une série d'homologues simples, faites dans des conditions qui permettent une comparaison de la théorie avec l'expérience.“

Bei dieser Gelegenheit führt K. H. Meyer Viscositäts-Messungen an einigen Kohlenwasserstoffen und Estern an, die er als Präzisionsmessungen bezeichnet. Er unterwirft dabei die Viscositäts-Messungen des Freiburger Laboratoriums, die er nur sehr unvollständig zitiert¹¹⁵), einer abfälligen Kritik und versucht so den Eindruck zu erwecken, als ob durch seine neuen Messungen die Ergebnisse der hiesigen Untersuchungen als unzu-

¹⁰⁶) H. Staudinger u. H. Machemer, B. **62**, 2921—2932 [1929]; H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3150 [1930]; Buch, S. 92; vergl. ferner die Arbeiten über die Strömungsdoppelbrechung der Molekül-Kolloide, R. Signer, *Ztschr. physikal. Chem.* **150**, 257 [1930]; G. Boehm u. R. Signer, *Helv. chim. Acta* **14**, 1375 [1931].

¹⁰⁷) Es sei auch hier erwähnt, daß diese einfachen Beziehungen für Lösungen hochmolekularer Stoffe in homöopolaren Lösungsmitteln gelten. Bei Lösungen heteropolarer Stoffe mit Faden-Molekülen sind die Zusammenhänge zwischen spezif. Viscosität und Kettenlänge weit komplizierter und nur unter besonderen Versuchsbedingungen die gleichen wie bei homöopolaren Stoffen; vergl. H. Staudinger u. E. Trommsdorff, Buch, S. 333; ferner A. **502**, 201 [1933]; H. Staudinger u. K. Rössler, B. **69**, 49 [1936].

¹⁰⁸) H. Staudinger, B. **62**, 2893 [1929]; **68**, 1682 [1935]; Buch, S. 140.

¹⁰⁹) B. **59**, 3019 [1926].

¹¹⁰) H. Staudinger u. W. Heuer, B. **63**, 222 [1930]; H. Staudinger, *Ztschr. physikal. Chem.* (A) **153**, 391 [1931]; H. Staudinger, B. **65**, 267 [1932]; Buch, S. 56ff.

¹¹¹) In einer Arbeit, B. **67**, 1247 [1934], habe ich zu der Frage Stellung genommen, ob man von einem Viscositäts-Gesetz oder nur von einer Viscositäts-Regel sprechen soll. Wenn K. H. Meyer glaubt (vergl. B. **69**, 546, 3. Absatz [1936]), die Leser der Berichte darüber aufklären zu müssen, welche Unterschiede zwischen dem Viscositäts-Gesetz und dem osmotischen Gesetz bestehen, so wiederholt er nur meine früheren Ausführungen.

¹¹²) vergl. Buch, S. 69 und die Zusammenstellung *Ztschr. Elektrochem.* **40**, 434 [1934].

¹¹³) K. H. Meyer u. A. van der Wyk, *Helv. chim. Acta* **18**, 1067 [1935].

¹¹⁴) p. ex.: H. Staudinger u. R. Nodzu, B. **63**, 721 [1930]; H. Staudinger u. E. Ochiai, *Ztschr. physikal. Chem.* (A) **158**, 51 [1931]; H. Staudinger u. F. Staiger, B. **68**, 707 [1935].

¹¹⁵) vergl. dazu H. Staudinger, *Helv. chim. Acta* **19**, 204 [1936].

treffend widerlegt wären. Deshalb ist es notwendig, seine Viscositäts-Messungen nochmals zu behandeln, um zu zeigen, daß ihnen nicht die von K. H. Meyer beanspruchte Bedeutung zukommt.

7) „Präzisionsmessungen“ von K. H. Meyer.

Nachdem sowohl bei hochmolekularen, wie bei niedermolekularen Stoffen mit Faden-Molekülen die Gültigkeit des Viscositäts-Gesetzes an einem zahlreichen Material experimentell gezeigt, und dies in einem zusammenfassenden Vortrag auf der Bunsen-Tagung in Bonn im Jahre 1934 mitgeteilt worden war¹¹⁶⁾, brachte K. H. Meyer auf der gleichen Tagung Viscositäts-Messungen an Lösungen von 5 Paraffinkohlenwasserstoffen, die er als „Präzisionsmessungen“ bezeichnete¹¹⁷⁾. Er kam damals auf Grund dieser Messungen zu dem Schluß, daß die spezif. Viscosität nicht proportional dem Molekulargewicht ist, sondern rascher als dieses zunimmt. In der Diskussion wies ich K. H. Meyer darauf hin¹¹⁸⁾, daß seine Messungen zur Beurteilung des Viscositäts-Gesetzes keinen Entscheid geben können, da die Eigenviscosität eines Teiles der von ihm untersuchten Kohlenwasserstoffe im Vergleich zu der des Lösungsmittels zu klein ist; trotzdem entstand in der Literatur der Eindruck, als ob durch diese „Präzisionsmessungen“ ein Fortschritt erreicht sei¹¹⁹⁾.

In einer neuen Publikation erfährt nun der Leser in einer Anmerkung¹²⁰⁾, daß die frühere Serie von Präzisionsmessungen vorläufige Resultate darstellen, denn K. H. Meyer sagt folgendes:

„Les chiffres indiqués dans ce tableau diffèrent légèrement de ceux d'une publication provisoire (Ztschr. Elektrochem. 40, 446 [1934]) où nous nous sommes contentés d'un calcul plus approximatif.“

In der Tat differiert die erste Serie der 5 Präzisionsmessungen von der zweiten, wie ich zuerst angab, bis zu 8%¹²¹⁾. Dabei wurde eine Umrechnung seiner Resultate vorgenommen; denn K. H. Meyer¹²²⁾ gibt an, daß er die spezif. Viscosität von Lösungen untersucht hätte, die 14 g Kohlenwasserstoff im 1 Tetrachlorkohlenstoff bei 20° gelöst enthalten; solche Lösungen sind aber nicht genau 0.886-proz., wie im Text der gleichen Arbeit steht. Da nun K. H. Meyer in seiner Entgegnung angibt, daß die Konzentration der Lösungen der ersten und zweiten Meßreihe dieselbe ist, so seien nochmals die Ergebnisse seiner beiden „Präzisionsmeßreihen“ in folgender Tabelle miteinander verglichen.

¹¹⁶⁾ H. Staudinger, Ztschr. Elektrochem. 40, 434 [1934].

¹¹⁷⁾ K. H. Meyer u. A. van der Wyk, Ztschr. Elektrochem. 40, 446 [1934].

¹¹⁸⁾ H. Staudinger, Ztschr. Elektrochem. 40, 448 [1934]; H. Staudinger u. F. Staiger, B. 68, 717 [1935].

¹¹⁹⁾ So sagen Obogi u. Broda, Kolloid-Ztschr. 69, 173 [1934]: „Durch Anwendung größerer Meßgenauigkeit hat inzwischen K. H. Meyer bei den niedermolekularen Paraffinen einen Gang der Konstanten festgestellt.“

¹²⁰⁾ K. H. Meyer, Helv. chim. Acta 18, 1071, Anmerk. 1) [1935].

¹²¹⁾ H. Staudinger, B. 69, 204 [1936]; Helv. chim. Acta 19, 209 [1936].

¹²²⁾ K. H. Meyer u. A. van der Wyk, Ztschr. Elektrochem. 40, Tabelle oben auf S. 448 [1934].

Tabelle 1.
Vergleich der beiden „Präzisionsmeßreihen“ von K. H. Meyer.

Normale Kohlenwasserstoffe	I η_{sp} nach „Elektrochemie“	II η_{sp} nach „Helvetica“	Abweichungen der Werte I und II in %	Erlaubter Fehler ¹²³⁾ nach „Elektrochemie“ in %	Berechnet	
					η_{sp} (1.4%) = n · y	y = 1.5 × 10 ⁻³
C ₁₇	—	0.0190	—	—	0.0255	Viscositäts-gesetz nicht gültig
C ₁₈	0.0224	0.0208	+7.7	1.34	0.0270	
C ₁₉	—	0.0227	—	—	0.0285	
C ₂₀	0.0259	—	—	1.16	0.0300	gültig
C ₂₂	0.0292	0.0289	+1.04	1.03	0.0330	
C ₂₆	0.0364	0.0373	—2.41	0.83	0.0390	Viscositäts-Gesetz gültig
C ₃₀	0.0442	0.0449	—1.56	0.68	0.0450	
C ₃₄	—	0.0520	—	—	0.0510	

Auch ohne die Umrechnung differiert¹²⁴⁾ die erste Serie der „Präzisionsmessungen“ beim Kohlenwasserstoff C₁₈H₃₈ um 7,7% von der zweiten Serie.

K. H. Meyer, dessen erste Präzisionsmeßreihe mit der zweiten so wenig übereinstimmt, unterzieht das große Versuchsmaterial über Viscositäts-Messungen an hoch- und niedermolekularen Produkten der folgenden Kritik¹²⁵⁾:

„Une comparaison des quelques nouveaux chiffres de Staudinger et Staiger et de Staudinger et Kern avec les nôtres est aléatoire, car l'exactitude de ces mesures n'est pas assez grande.“

Einmal hätte ihm schon eine kritische Überprüfung seiner eigenen Meßergebnisse die Fehlergrenzen bei der Bestimmung kleiner spezif. Viscositäten zeigen sollen. Weiter stehen seine Resultate, soweit seine Messungen genügend langkettige Verbindungen betreffen, also überhaupt zur Beurteilung des Viscositäts-Gesetzes brauchbar sind, nachgewiesenermaßen^{125a)} mit den unsrigen in Übereinstimmung, was er aber nicht zitiert. In seiner Entgegnung rechtfertigt er aber dies auffallende Versäumnis mit folgenden Ausführungen¹²⁶⁾.

„Unrichtig ist auch, daß die Übereinstimmung einiger unkorrigierter Werte Staudingers mit unseren korrigierten Werten uns entgangen sei; es fiel uns aber auf, daß bei anderen Zahlen große Abweichungen auftraten, und zwar ist die Abweichung die Regel und die Übereinstimmung die Ausnahme.“

Endlich hat K. H. Meyer bisher immer nur Durchschnittswerte seiner Messungen angeführt; wenn wir entsprechend ebenfalls nur solche Durchschnittswerte aus verschiedenen Messungen angegeben hätten, so würde die Übereinstimmung von berechneten und gefundenen Werten (vergl. Tab. 2)

¹²³⁾ Nach Ztschr. Elektrochem. 40, S. 447, zweitletzter Absatz.

¹²⁴⁾ Auch der Wert für den Kohlenwasserstoff C₂₀H₄₂ differiert um 4.0% von dem nach der neuen Viscositäts-Formel K. H. Meyers errechneten. Wie ferner ein Vergleich der Spalten 4 und 5 der obigen Tabelle 1 zeigt, sind die Meßfehler seiner ersten Präzisionsmeßreihe erheblicher, als er damals angab.

¹²⁵⁾ K. H. Meyer u. A. van der Wyk, Helv. chim. Acta 18, 1075 [1935].

^{125a)} vergl. B. 69, 203 [1936]; Helv. chim. Acta 19, 204 [1936].

¹²⁶⁾ B. 69, 546, 4. Absatz [1936].

etwa die gleiche sein wie bei der letzten Reihe der K. H. Meyerschen Präzisionsmessungen.

Tabelle 2.

Vergleich von Durchschnittswerten der gefundenen spezif. Viscosität von Kohlenwasserstoffen in CCl_4 bei 20° mit den berechneten Werten¹²⁷⁾.

	n	η_{sp} (1.4 %) gef.	η_{sp} (1.4 %) = $\gamma \cdot n$ ber.	Abweichung in %
n-Heptakosan	27	0.0402	0.0405	—0.74
n-Hentriakontan	31	0.0467	0.0465	+0.43
16-Äthyl-hentriakontan	31	0.0462	0.0465	—0.65
16-Äthyliden-hentriacontan	31	0.0456	0.0465	—1.95
18-Äthyl-pentatriakontan	35	0.0526	0.0525	+0.19
18-Äthyliden-pentatriakontan	35	0.0525	0.0525	0.00

In der von K. H. Meyer kritisierten Arbeit¹²⁸⁾ sind dagegen sämtliche Einzelwerte angegeben worden, um dem Leser einen Einblick in die Meßgenauigkeit zu geben; diese hängt nämlich bei der Bestimmung kleiner spezif. Viscositäten ganz wesentlich von der Genauigkeit der Bestimmung der Ausflußzeiten von Lösung und Lösungsmittel ab. Weiter ist jeder von uns angegebene Einzelwert durch einen neuen Versuch mit neuer Einwaage erhalten worden. Beim Herstellen der Lösungen unterläuft natürlich ein weiterer Versuchsfehler. Die Bemängelungen von K. H. Meyer beziehen sich wesentlich auf solche Einzelwerte¹²⁹⁾.

8) Exaktheit und Reproduzierbarkeit.

K. H. Meyer versucht die Freiburger Meßergebnisse dadurch als unbrauchbar hinzustellen, daß er unsere Meßmethode als unexakt bezeichnet; er will dabei den Eindruck erwecken, als ob nach unserer Meßmethode zwar reproduzierbare, aber nicht brauchbare Resultate erhalten werden¹³⁰⁾.

K. H. Meyer hat seine Versuche mit dem Ubbelohdeschen Viscosimeter vorgenommen¹³¹⁾, während wir mit dem Ostwaldschen Viscosimeter arbeiten. Seine Versuchsanordnung hat den Nachteil, daß mit sehr dünnen, schwer zu reinigenden Capillaren gearbeitet werden muß¹³²⁾, und die Messungen komplizierter sind, weil die Konstanthaltung des Druckes Schwierigkeiten macht. Die Angabe, daß das von uns benutzte Ostwaldsche Viscosimeter für exakte Messungen nicht brauchbar sei, weil die Korrekturen nicht ermittelt werden können, ist irreführend; denn dieser Nachteil macht sich nur bemerkbar, wenn man damit die Viscosität von Flüssigkeiten sehr ver-

¹²⁷⁾ vergl. B. 68, 712, Tabelle 4 [1935].

¹²⁸⁾ H. Staudinger u. F. Staiger, B. 68, 707 [1935].

¹²⁹⁾ vergl. B. 69, 546, 1. Absatz [1936].

¹³⁰⁾ vergl. B. 69, 545 [1936], ferner auch seine Entgegnung, *Helv. chim. Acta* 19, 218 [1936].

¹³¹⁾ Über die Versuchsanordnung vergl. K. H. Meyer u. A. van der Wyk, *Journ. Chim. physique* 32, 549 [1935].

¹³²⁾ Auf die Vorteile und die Nachteile beider Methoden ist an anderer Stelle eingegangen, vergl. H. Staudinger, *Helv. chim. Acta* 19, 205 [1936].

schiedener Zähigkeit ermitteln will, nicht aber bei Bestimmung kleiner spezif. Viscositäten. Zudem wurden alle systematischen Fehler, die beim Arbeiten mit dem Ostwaldschen Viscosimeter auftreten können, berücksichtigt. Der Einfluß der Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz wurde in früheren Arbeiten untersucht; er ist bei den niederen Konzentrationen, in denen wir messen, zu vernachlässigen¹³³⁾. Den Hagenbach-Fehler vermindern wir durch geeignete Dimensionierung der Viscosimeter.

9) Gültigkeitsbereich des Viscositäts-Gesetzes.

K. H. Meyer schreibt¹³⁴⁾:

„Es ist unzulässig, eine Gültigkeit des „Gesetzes“ aus einer mäßigen Übereinstimmung berechneter und gefundener Werte von $C_{28}H_{58}$ bis $C_{34}H_{70}$ herzuleiten¹³⁵⁾, denn dieser Bereich ist zu klein, um den quantitativen Einfluß der Kettenlänge, die sich nur um 20 % in diesem Bereich ändert, kennen zu lernen und eine empirische Beziehung aufzustellen.“

Auch diese Behauptung ist irreführend, denn wir haben die Gültigkeit des Viscositäts-Gesetzes nicht etwa auf 6 Messungen begründet, sondern auf die Übereinstimmung der K_{qu} -Konstante, die sich aus der Untersuchung hochmolekularer (hemi-kolloider), polymer-homologer Verbindungen (und zwar von Poly-styrolen, Poly-indenen, Kautschuk, Hydro-kautschuk u. a.) errechnet hat mit der bei niedermolekularen Verbindungen (Kohlenwasserstoffen, Estern, Ketonen, Säuren) erhaltenen. Es wurde darüber folgendes gesagt¹³⁶⁾:

„Daraus ergab sich das Resultat, daß die K_m -Konstante jeder polymer-homologen Reihe dividiert durch die Zahl der Ketten-Atome im Grundmolekül eine neue Konstante ist, die K_{qu} -Konstante, die für alle polymer-homologen Reihen der Kohlenwasserstoffe mit 0.83×10^{-4} die gleiche ist. Aus Viscositäts-Messungen an reinen Paraffinen und Paraffin-Derivaten ergibt sie sich nach Tabelle 17 zu 0.93×10^{-4} . Die Übereinstimmung der bei niedermolekularen, einheitlichen Verbindungen erhaltenen K_{qu} -Konstante mit der bei hochmolekularen, nicht einheitlichen ermittelten ist überraschend groß, wenn man die experimentellen Schwierigkeiten bei der Molekulargewichts-Bestimmung der Hemi-kolloide bei ihren unangenehmen physikalischen Eigenschaften in Betracht zieht.“

Derartige Viscositäts-Messungen führten zu dem Resultat, daß die Cellulose und ihre Derivate ein ganz anderes Molekulargewicht besitzen, als von K. H. Meyer angenommen wurde. Gerade die auf diesem Gebiet erhaltenen Resultate zeigen den großen Gültigkeitsbereich des Viscositäts-Gesetzes; denn nicht nur bei niedermolekularen Produkten, sondern auch bei hemi-, meso- und eu-kolloiden Cellulose-Derivaten wurde eine K_m -Konstante von etwa $10 \cdot 10^{-4}$ ¹³⁷⁾ gefunden, und zwar gilt diese nicht nur für Cellulose-acetate, sondern auch für Cellulose-nitrate und Cellulose-äther, wie folgende Zusammenstellung zeigen soll.

¹³³⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, Buch, S. 188.

¹³⁴⁾ K. H. Meyer u. A. van der Wyk, B. 69, 546 [1936].

¹³⁵⁾ vergl. Staudingers Bemerkung zu unseren Werten in der Tabelle, B. 69, 205 [1936].

¹³⁶⁾ H. Staudinger, Ztschr. Elektrochem. 40, 441 [1934].

¹³⁷⁾ vergl. die Zusammenstellung der K_m -Konstanten, A. 501, 162 [1933]; B. 67, 92, 479, 1242 [1934].

Tabelle 3.
Gültigkeitsbereich des Viscositäts-Gesetzes bei Cellulose-Derivaten.

	Mol.-Gew.	K_m
Cellopentaose-acetat ¹³⁸⁾	1542	10.3×10^{-4}
Hemi-kolloide Cellulose-acetate ¹³⁹⁾	3000—15000	10.3×10^{-4}
Meso-kolloide Cellulose-acetate ¹⁴⁰⁾ ¹⁴¹⁾	20000—100000	$9.8—6.9 \times 10^{-4}$
Meso-kolloide Methyl-cellulosen ¹⁴²⁾	46000—82000	$9.35—11.4 \times 10^{-4}$
Eu-kolloide Nitro-cellulosen ¹⁴³⁾	51000—443000	$9.5—11.8 \times 10^{-4}$

11) Zusammenfassung.

Die mannigfachen Diskussionen auf dem Gebiet der Hochmolekularen haben dem Fernerstehenden den Überblick erschwert; darum seien einige Ergebnisse über die Konstitutionsaufklärung der Hochmolekularen, speziell der Cellulose, nochmals zusammengestellt¹⁴³⁾.

1926. Diskussion des Gebietes auf der Naturforscher-Tagung in Düsseldorf. Beweis des makro-molekularen Baues synthetischer hochmolekularer Verbindungen auf Grund chemischer Methoden durch Untersuchung polymer-homologer Reihen und durch Endgruppen-Bestimmung¹⁴⁴⁾.
1926. Aufstellung der Hauptvalenzketten-Formel der kristallisierten Cellulose durch Sponsler und Dore unter Benutzung der von W. N. Harworth erkannten Pyran-Struktur der Glucose¹⁴⁵⁾.
1926. Kryoskopische Untersuchungen von Cellulose-Derivaten in Eisessig sprechen für einen niedermolekularen Bau der Cellulose¹⁴⁶⁾.
1927. Röntgen-Untersuchungen an Poly-oxymethylenen, dem Modell der Cellulose, beweisen, daß man aus kleinen Elementarzellen nicht auf das Vorliegen kleiner Moleküle schließen kann. Synthetische Polyoxymethylen-Faser¹⁴⁷⁾.
1928. Aufklärung der Konstitution des Biosan-acetats als stark abgebautes Cellulose-acetat¹⁴⁸⁾.

¹³⁸⁾ H. Staudinger u. H. Freudenberger, A. 501, 162 [1933]; H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. 67, 479 [1934].

¹³⁹⁾ Buch, S. 466.

¹⁴⁰⁾ Obogi u. Broda, Kolloid-Ztschr. 69, 172 [1934].

¹⁴¹⁾ vergl. W. Hertz, Cellulosechem. 15, 95 [1934].

¹⁴²⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, B. 68, 2320 [1935]. Diese Arbeit ist ungefähr gleichzeitig mit der von K. H. Meyer erschienen, hätte aber in seiner Entgegnung noch berücksichtigt werden können.

¹⁴³⁾ vergl. eine gleichartige Zusammenfassung auch der früheren Ergebnisse von K. Freudenberger: Tannin, Cellulose, Lignin (Springer, 1933), S. 105, die hierdurch eine Erweiterung findet.

¹⁴⁴⁾ H. Staudinger, B. 59, 3019 [1926].

¹⁴⁵⁾ O. L. Sponsler u. W. H. Dore, Colloid Symposium Monogr. 1926, 174.

¹⁴⁶⁾ K. Hess u. G. Schultze, A. 448, 99 [1926]; K. Hess u. H. Pichelmayr, A. 450, 29 [1926]; K. Hess u. H. Friese, A. 450, 40 [1926]; M. Bergmann, A. 445, 1 [1925].

¹⁴⁷⁾ H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie u. J. Hengstenberg, Ztschr. physikal. Chem. 128, 425 [1927].

¹⁴⁸⁾ K. Freudenberger, B. 62, 383, 3078 [1929], 63, 1527 [1930]; vergl. auch die Bemerkgg. von K. H. Meyer u. H. Hopff, B. 63, 790 [1930]; M. Bergmann u. H. Machemer, B. 63, 316 [1930].

1929. Darstellung von Poly-estern¹⁴⁹).
1929. Isolierung von Oligosacchariden¹⁵⁰).
1930. Beweis der gleichartigen Bindung der Cellobiose-Reste in der Cellulose¹⁵¹).
1930. Beziehungen zwischen spezif. Viscosität und Molekulargewicht¹⁵²).
1930. Nachweis des makro-molekularen Baues der Kolloidteilchen in Lösungen von Cellulose und Cellulose-acetaten durch Untersuchung von polymer-homologen Reihen. Bestimmung des Molekulargewichts von Cellulose-acetaten und Cellulose durch Viscositäts-Messungen. Die Cellulose-acetate sind abgebaute Produkte vom Polymerisationsgrad 200—250. Die Baumwoll-Cellulose besitzt einen Polymerisationsgrad von 1200. Erklärung der kolloiden Natur der Lösungen von Cellulose und deren Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz¹⁵³).
1930. Strömungsdoppelbrechung der Molekül-Kolloide¹⁵⁴).
1932. Viscositäts-Gesetz. Allgemeine Beziehungen zwischen spezif. Viscosität und Kettenlänge von Faden-Molekülen¹⁵⁵).
1932. Abschätzung des Molekulargewichts der Methyl-cellulose bzw. Acetyl-cellulose mittels Endgruppen-Bestimmung durch Haworth und Machemer¹⁵⁶), die die Resultate von Staudinger und Freudenberg¹⁵⁷) bestätigen.
1932. Synthese des Cellotriose-methyläthers¹⁵⁸).
1935. Beweis für die Gültigkeit des Viscositäts-Gesetzes bei hemi-, meso- und eu-kolloiden Cellulose-Derivaten¹⁵⁹).

Schlußbemerkung.

Wenn im Vorstehenden nicht nur irreführende Angaben K. H. Meyers zurückgewiesen wurden, sondern auch kurz auf die Entwicklung der hochmolekularen Chemie eingegangen worden ist, so handelt es sich dabei nicht um belanglose Prioritätsfragen, sondern es sollte mit wenigen Strichen gekennzeichnet werden, welche experimentellen Methoden zu neuen Ergebnissen

¹⁴⁹) W. H. Carothers u. Mitarbeiter, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2548, 2560 [1929] und zahlreiche folgende Arbeiten.

¹⁵⁰) R. Willstätter u. L. Zechmeister, B. **62**, 722 [1929]; L. Zechmeister u. G. Tóth, B. **64**, 854 [1931].

¹⁵¹) K. Freudenberg u. Mitarbeiter, B. **63**, 1510 ff. [1930].

¹⁵²) H. Staudinger u. W. Heuer, B. **63**, 222 [1930].

¹⁵³) H. Staudinger, K. Frey, R. Signer, W. Starck u. G. Widmer, B. **63**, 2308 [1930]; H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 2317 [1930]; H. Staudinger u. H. Freudenberg, B. **63**, 2331 [1930]; H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3132 [1930].

¹⁵⁴) R. Signer, Ztschr. physikal. Chem. (A) **150**, 257 [1930].

¹⁵⁵) H. Staudinger, B. **65**, 267 [1932]; Helv. chim. Acta **15**, 213 [1932]; Buch, S. 52.

¹⁵⁶) Journ. chem. Soc. London **1932**, 2372; Trans. Faraday Soc. **29**, 15 [1933]; Haworth gibt als Kettenlänge 100—200 Glucose-Reste an.

¹⁵⁷) H. Staudinger u. H. Freudenberg, B. **63**, 2331 [1930].

¹⁵⁸) K. Freudenberg u. W. Nagai, A. **494**, 63 [1932].

¹⁵⁹) H. Staudinger u. G. V. Schulz, B. **68**, 2320 [1935].

auf dem Gebiet der Hochmolekularen geführt haben. Darüber herrschen auch in der neuesten Literatur¹⁶⁰⁾ vielfach noch irriige Auffassungen, obwohl schon seit Jahren genügend gesicherte Kenntnisse über dieses wissenschaftlich wie technisch gleich wichtige Gebiet vorhanden sind. Wenn die vorstehenden Ausführungen zur Folge haben, daß die unrichtigen Angaben K. H. Meyers nachgeprüft und gestrichen werden, und sie zur Klarheit über den auf diesem Gebiet erreichten Fortschritt führen, so hat diese Diskussion ihren Zweck erfüllt.

Anmerk. d. Red.: Die Redaktion betrachtet damit die Auseinandersetzung zwischen Hrn. H. Staudinger und Hrn. K. H. Meyer als beendet.

219. P. C. Guha und K. Ganapathi: Synthetische Versuche in der Pinan-Gruppe, I. Mitteil.: Synthese von Pinononsäure und „Keto-nopinon“ (4.6-Diketo-nopinan).

[Aus d. Abteil. für Organ. Chemie d. Indian Institute of Science, Bangalore.]
(Eingegangen am 30. März 1936.)

Da Pinen in der Natur sehr weit verbreitet und seine chemische Natur genau aufgeklärt ist, so ist es tatsächlich auffallend, daß bis jetzt keine Total-synthese des Pinens oder irgend eines seiner bicyclischen Derivate ausgeführt worden ist.

Perkin und Simonsen¹⁾ bemerkten, daß Synthesen in diesen Reihen mit ungewöhnlichen experimentellen Schwierigkeiten verknüpft sind, und es ist auch wiederholt beobachtet worden, daß allgemeine Methoden zur Darstellung von 6-, 5- und selbst 3-gliedrigen Ringen entweder teilweise oder ganz versagen, wenn sie auf Cyclobutan-Verbindungen angewandt werden²⁾. Perkin und Simonsens (l. c.) mißlungener Versuch, Nopinon aus 4-[β -Bromisopropyl]-cyclohexanon und aus dessen Carbonsäure-ester synthetisch darzustellen, und die Tatsache, daß Starks „entmethyliertes Pinon“³⁾, das durch Destillation von hexahydro-isophthalsurem Calcium erhalten wurde, sich als Methyl-cyclohexanon⁴⁾ erwies, scheinen die obige Feststellung zu rechtfertigen. Glücklicherweise ist indessen im allgemeinen kein strenger Parallelismus zwischen der Leichtigkeit der Bildung und der Stabilität der Ringe⁵⁾, und obwohl Cyclobutan-Ringe sich schwerer bilden, so sind sie doch, wenn einmal entstanden, ganz beständig⁶⁾.

¹⁶⁰⁾ vergl. z. B. Richter-Anschütz, *Chemie der Kohlenstoffverbindungen*, 12. Auflage, Leipzig 1935; P. Karrer: *Lehrbuch der organischen Chemie*, 4. Auflage, Verlag Thieme, Leipzig 1936.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **91**, 1736 [1907].

²⁾ Ingold, Journ. chem. Soc. London **119**, 305, 951, 954 [1921].

³⁾ B. **45**, 2369 [1912].

⁴⁾ Ruzicka, *Helv. chim. Acta* **3**, 762 [1920].

⁵⁾ Ingold, *ibid.* S. 818; Ruzicka, Bugger, Pfeiffer, Schinz u. Stoll, *Helv. chim. Acta* **9**, 499 [1926].

⁶⁾ Ingold, l. c.; Campbell u. Thorpe, Journ. chem. Soc. London **97**, 2418 [1910]; Perkin u. Simonsen, *ibid.* **91**, 817 [1907].